

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-313419

(P2002-313419A)

(43) 公開日 平成14年10月25日 (2002. 10. 25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マユ-ト*(参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 5 H 0 2 9
4/02		4/02	D 5 H 0 5 0
4/58		4/58	
4/62		4/62	Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2001-111746(P2001-111746)

(22) 出願日 平成13年4月10日 (2001. 4. 10)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 兼清 浩司

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成株式会社内

(72) 発明者 山下 正隆

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成株式会社内

(72) 発明者 橋本 知孝

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水二次電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高容量で、ガス発生に起因する膨れが防止され、かつ、良好な低温特性をもつ非水系二次電池を提供する。

【解決手段】 (A) 比表面積が  $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の正極活物質からなる正極と、(B) 負極活物質からなる負極と、(C) 電解質と非水溶媒とからなる非水電解液とで構成された非水系二次電池において、非水電解液の溶媒成分として、少なくともエチレンカーボネートが25~40vol%、エチルメチルカーボネートが25~60vol%及びジエチルカーボネートが10~40vol%の体積割合で含まれている非水系二次電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)比表面積が $0.3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の正極活物質からなる正極と、(B)負極活物質からなる負極と、(C)電解質と非水溶媒とからなる非水電解液とで構成された非水系二次電池において、非水電解液の溶媒成分として、少なくともエチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート及びジエチルカーボネートの3種を含み、非水電解液の溶媒中に、エチレンカーボネートが $25\text{ vol}\%$ 以上 $40\text{ vol}\%$ 以下、エチルメチルカーボネートが $25\text{ vol}\%$ 以上 $60\text{ vol}\%$ 以下、ジエチルカーボネートが $10\text{ vol}\%$ 以上 $40\text{ vol}\%$ 以下の体積割合で含まれていることを特徴とする非水系二次電池。

【請求項2】 非水電解液の溶媒成分として、更に、プロピレンカーボネートが、非水電解液の溶媒中に $10\text{ vol}\%$ 以下の体積割合で含まれていることを特徴とする請求項1記載の非水系二次電池。

【請求項3】 負極活物質に黒鉛質炭素が含まれていることを特徴とする請求項1又は2記載の非水系二次電池。

【請求項4】 エチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマーを含むモノマー類を重合させて得られるポリマーが、正極、負極及び非水電解液の少なくとも1つに含まれていることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の非水系二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高容量で、ガス発生に起因する膨れが抑制され、かつ、良好な低温特性をもつ非水系二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、電子携帯機器の発達に伴ない、その駆動源となる電池の発達には著しいものがある。その中でもリチウムイオン二次電池は高いエネルギー密度を有することから特に注目を集めている。現在、一般的に知られているリチウムイオン二次電池は、負極活物質には炭素素材、アモルファス合金、アモルファス金属酸化物などの可逆的にリチウム吸蔵放出が可能な物質を、正極活物質にはコバルト、ニッケル、マンガン等の遷移金属を含むリチウム複合酸化物を用い、両極間をリチウムイオンが移動することによって充放電を行う機構を有している。両極に使用される活物質はエネルギー密度が高いため電池の小型化、軽量化が可能となる。このため、リチウムイオン二次電池は、小型化、軽量化が望まれるカメラ一体型VTRあるいは携帯電話等の携帯機器に多く使用されるようになってきている。特に、角型電池は円筒型電池に比べ、電池パックなどへのスペース効率が高いため、近年、需要が急速に伸びている。

【0003】しかしながら、最近この角型電池において、特に高温で長期間保存した場合などに、電池内部で

ガスが発生することによる外装缶の膨れが問題となっている。中でも、小型化・軽量化のため、外装缶に用いている金属の肉厚を薄くしたり、強度は弱い軽金属であるアルミニウムなどを外装缶に用いた場合、この問題がより顕著に現れている。従来、特開平9-270270号公報、特開平11-250932号公報、特開2000-260400号公報、特開2000-277146号公報などで、これらの改良技術が提案されているが、未だ十分に満足のいく結果が得られていないのが現状である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高容量で、ガス発生に起因する膨れが抑制され、かつ、良好な低温特性をもつ非水電解質二次電池を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題を解決するために、電解液溶媒の種類及び混合体積比と正極活物質の窒素ガス吸着BET比表面積に着目し、鋭意研究を重ねた結果、3種類以上の電解液溶媒を混合し、電解液溶媒の混合体積比がある特定範囲にあり、かつ、正極活物質の窒素ガス吸着BET比表面積がある特定範囲にあるとき、高容量で、ガス発生に起因する膨れが抑制され、かつ、低温特性に優れた非水系二次電池を得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】すなわち、本発明は、(A)比表面積が $0.3\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の正極活物質からなる正極と、

(B)負極活物質からなる負極と、(C)電解質と非水溶媒とからなる非水電解液とから構成された非水系二次電池において、非水電解液の溶媒成分として、少なくともエチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート及びジエチルカーボネートの3種を含み、非水電解液の溶媒中に、エチレンカーボネートが $25\text{ vol}\%$ 以上 $40\text{ vol}\%$ 以下、エチルメチルカーボネートが $25\text{ vol}\%$ 以上 $60\text{ vol}\%$ 以下、ジエチルカーボネートが $10\text{ vol}\%$ 以上 $40\text{ vol}\%$ 以下の体積割合で含まれていることを特徴とする非水系二次電池である。

【0007】非水電解液の溶媒成分として、更に、プロピレンカーボネートが、非水電解液の全溶媒中に $10\text{ vol}\%$ 以下の体積割合で含まれていることが好ましい。さらに、負極活物質に黒鉛質炭素が含まれていることが好ましい。また、エチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマーを含むモノマー類を重合させて得られるポリマーが、正極、負極及び非水電解液の少なくとも1つに含まれていることが好ましい。

## 【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明において、正極活物質には、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出可能な公知のもの全てが使用でき

るが、中でも、リチウムを含んだ材料が好ましい。例えば、リチウム複合金属酸化物  $Li_x M_y N_z O_2$  ( $M$ は、遷移金属元素のCo、Ni、Fe、Mn、Cr、V、Ti、Cu、Zrの中から選ばれた少なくとも1種の金属、 $N$ は、Al、In、Sn、B、Mg、Si、Ge、Ga、Y、La、Ce、Pr、Nd、Smの中から選ばれた少なくとも1種の金属、 $0 < X \leq 1.1$ 、 $0.5 \leq Y \leq 1.0$ 、 $0 \leq Z \leq 0.1$ )であることが好ましく、さらには、一般式  $Li_x Co_y N_z O_2$  ( $N$ は、Al、In、Sn、B、Mg、Si、Ge、Ga、Y、La、Ce、Pr、Nd、Smの中から選ばれた少なくとも1種の金属、 $0 < X \leq 1.1$ 、 $0.5 \leq Y \leq 1.0$ 、 $0 \leq Z \leq 0.1$ )を有するコバルト酸リチウム類がより好ましい。

【0009】本発明において、比表面積が  $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の正極活物質からなる正極を用いることが必要である。正極活物質の比表面積が  $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$  未満の場合には、低温での出力特性が悪化し、実用的でなくなる。比表面積は、窒素ガスを用いてコールター社製のSA3100を使用して測定したBET比表面積を表す。正極集電体としては、アルミニウム、チタン、ステンレス等の金属箔、エキスパンドメタル、パンチメタル、発泡メタル、カーボンクロス、カーボンペーパー等が用いられる。

【0010】負極活物質としては、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出可能な公知のもの全てを使用することができるが、例えば、黒鉛粉末、メソフェーズ炭素繊維、メソフェーズ小球体等のカーボン及び金属、合金、酸化物、窒化物等が好ましく用いられる。特に、負極活物質に比重の大きな黒鉛質炭素を含んでいると、電池缶内での活物質充填密度を上げることができ、高容量化が可能であるためより好ましい。負極集電体としては、銅、ニッケル、ステンレスなどの金属箔、エキスパンドメタル、パンチメタル、発泡メタル、カーボンクロス、カーボンペーパー等が用いられる。

【0011】非水系電解液の電解質には、公知のいずれのものでも使用することができ、例えば、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiB(C_6H_5)_4$ 、 $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 $CF_3SO_3Li$ 等が挙げられる。非水系電解液の溶媒としては、エチレンカーボネート、エチルメチルカーボネート及びジエチルカーボネートの混合物が用いられる。さらに、この混合物にプロピレンカーボネートを加えることが好ましい。非水系電解液の溶媒中に、エチレンカーボネートが25vol%以上40vol%以下、好ましくは25vol%以上35vol%以下、エチルメチルカーボネートが25vol%以上60vol%以下、好ましくは30vol%以上55vol%以下、ジエチルカーボネートが10vol%以上40vol%以下、好ましくは15vol%以上35vol%以下含まれる。

【0012】非水系電解液の溶媒中のエチレンカーボネート及びジエチルカーボネートは、各々、含有率が40vol%を超えると、電解液の低温でのイオン伝導度が小さくなり低温特性が実用的でなくなる。非水系電解液の溶媒中のエチルメチルカーボネートの含有率が25vol%未満であると、電解液の低温でのイオン伝導度が小さくなって低温特性が実用的でなくなり、含有率が60vol%を超えると、高温保存などでのガス発生が大きく膨れが抑制できなくなる。エチレンカーボネートの含有率が25vol%未満、又は非水系電解液の溶媒成分中のジエチルカーボネートの含有率が10vol%未満であると、高温時での電気特性などが悪くなり、実用的でなくなる。

【0013】上記の非水系電解液の溶媒成分として、更に、プロピレンカーボネートを、全溶媒中に体積割合として10vol%以下の割合で含まれていると、電解液の低温でのイオン伝導度が大きくなり、低温特性がさらに良くなるので好ましい。より好ましくは1vol%以上10vol%、最も好ましく5~10vol%である。ただし、プロピレンカーボネートの含有率が、全溶媒中で10vol%を超えると、高温保存時などにガスの発生量が多くなり易く、電池容器の膨れが発生する。

【0014】非水系電解液の溶媒成分中に、上記以外の溶媒を含有することができる。このような溶媒は、特に制限はなく、公知のいずれのものでも使用することができる。このような溶媒として、例えば、ジメチルカーボネート、γ-ブチラクトン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、4-メチル-1,3-ジオキサラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル等を挙げることができる。このような溶媒は、一種又は二種以上含まれていてもよい。

【0015】正極と負極の短絡防止のためのセパレータを設けることができる。このセパレーターとしては、通常、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂の微多孔膜が用いられるが、セルロース、芳香族ポリアミド、フッ素樹脂、ポリオレフィン等の樹脂、又はアルミナ、シリカ等の無機物の少なくとも1種もしくはこれらの混合物で構成される不織布、抄紙、多孔膜等の構造体、固体電解質のフィルム等、いずれの形態であってもよく、イオンの透過性が高く、かつ、正極と負極を電気的に隔離する機能を有するものであればよい。

【0016】本発明において、二次電池の電池形態は特に限定されず、円筒型、角形、薄角型、カード型、コイン型、シート型などいかなる形態にも適用可能であるが、角形、薄角型、カード型、コイン型、シート型の形態がより効果的である。更に、アルミニウム等の金属箔の層とポリマーシートの層を接着剤にて接合したラミネートフィルムを外装体に用いたシート型形状の電池にお

いては、電解液を膨潤させることのできるポリマーを正極、負極及び非水電解液の少なくとも1つに含むことが、漏液防止の観点から好ましい。

【0017】電解液を膨潤させることのできるポリマーとしては、例えば、下記に示すようなエチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマーを含むモノマー類を重合させて得られるホモ又はコポリマーが選ばれる。

#### 1. アクリル酸エステル

アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-アミル、アクリル酸イソアミル、アクリル酸n-ヘキシル、アクリル酸2-エチルヘキシルなど。

#### 【0018】2. メタクリル酸エステル

メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-アミル、メタクリル酸イソアミル、メタクリル酸n-ヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシルなど。

#### 【0019】3. クロトン酸エステル

クロトン酸メチル、クロトン酸エチル、クロトン酸プロピル、クロトン酸ブチル、クロトン酸イソブチル、クロトン酸n-アミル、クロトン酸イソアミル、クロトン酸n-ヘキシル、クロトン酸2-エチルヘキシルなど。

#### 【0020】4. その他

メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどのアミノ基含有メタクリル酸エステル、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレートなどアルコキシ基含有メタクリル酸エステルなど。ポリマー中には、上記以外のモノマー成分が50wt%未満含まれていてもよい。

【0021】エチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマーとして、アクリル酸エチルを主体としたポリマーで、前記モノマー中にアクリル酸エチルが固形分として80wt%以上含まれている場合、電解液を良く膨潤し、得られた電池の性能が低下せず、特に良好な漏液耐性を維持できる観点から、特に好ましい。また、前記エチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマーを含むモノマー類を重合させて得られるポリマーは、架橋構造を有していてもよい。架橋構造は、例えば、前記エチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマーに、自己架橋構造を与える官能基を有するラジカル重合性モノマーを加え、重合中又は重合後に架橋させることによって形成させることができる。

【0022】架橋構造を与えるモノマーの具体的な例としては、エポキシ基含有モノマー、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、メチルグリシジルアクリレート、メチルグリシジルメタクリレート、メチロール基含有モノマ

ー、例えば、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、ジメチロールアクリルアミド、ジメチロールメタクリルアミド等、アルコキシメチル基含有モノマー、例えば、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-メトキシメチルメタクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルメタクリルアミド等、ヒドロキシメチル基含有モノマー、シリル基含有モノマー、例えば、アクリルシラン等が挙げられる。

【0023】架橋構造を与えるモノマーの添加率は、前記エチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマーに対して0.1~5wt%が好ましく、0.5~3wt%がより好ましい。0.1wt%未満では架橋構造が十分でなく、架橋剤を未添加のものと比べてサイクル特性の相違が小さい。5wt%を超える場合は、エチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマーを含むモノマー類を重合させて得られるポリマーの膨潤度が低下することにより、充分な漏液耐性が得られなくなる。

【0024】このポリマーを、正極あるいは負極に含有させるには、エチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマーを含むモノマー類を乳化重合することにより得られるラテックスを、電極上に塗布したり電極作成時の結着剤として用いるなどの方法が挙げられる。電解液に含有させる場合には、エチレン性不飽和カルボン酸エステルモノマーを含むモノマー類を重合させて得られたポリマーを電解液に直接分散させて、電池作成時に電解液を注液して用いるなどの方法が挙げられる。

【0025】以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明の範囲はこれに限定されるものではない。

#### 【0026】

【実施例1】正極材料として炭酸リチウム、酸化コバルト、酸化第二スズを混合後、大気中、850℃の温度で8時間加熱して $\text{LiCo}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{O}_2$ を合成した。合成した $\text{LiCo}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{O}_2$ の窒素ガス吸着BET比表面積は0.63m<sup>2</sup>/gであった。この $\text{LiCo}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{O}_2$ 100質量部に対して、導電材として平均粒径3.3μmのグラファイト3質量部と平均粒径0.04μmの非黒鉛質炭素粉末2.5質量部を混ぜ合わせ、コンパウンドとした。このコンパウンド100質量部に対して、ポリフッ化ビニリデンを3質量部加え、N-メチルピロリドンを分散媒としてスラリーとした。このとき、スラリーの固形分濃度は65wt%であった。そのスラリーを厚さ20μmのアルミニウム箔上に均一な厚さに塗工、乾燥の工程をそれぞれ2回行なって両面塗布した。その後、ロールプレスを行ない正極を作製した。得られた正極の塗布量は265g/m<sup>2</sup>であり、活物質かさ密度は2.95g/cm<sup>3</sup>であった。

【0027】次に、負極材料として天然黒鉛（平均粒径：21.5μm）と石油ピッチ（軟化点80℃）を

1:3の質量比で真空中、300℃で1時間攪拌混合した。混合物をキノリンを用いて100℃で1時間汙過洗浄を行った後に乾燥を施した。次いで、Ar雰囲気焼成炉内で1100℃、2時間焼成を行ない、有機物焼成体被覆炭素材料とした。この被覆炭素材料を99質量部とアセチレンブラック（電気化学工業株式会社製）を1質量部の合計100質量部に対してカルボキシメチルセルロースを1.4質量部、スチレン/ブタジエンラテックスを固形分として1.8質量部、それぞれ混合し、水を分散媒としてスラリーとした。このとき、スラリーの固形分濃度は50wt%であった。これを厚さ12μmの銅箔に均一な厚さに塗工、乾燥の工程をそれぞれ2回行なって両面塗布した。その後、ロールプレスを行ない負極を作製した。得られた負極の塗布量は両面で190g/m<sup>2</sup>であり、活物質かさ密度は1.34g/cm<sup>3</sup>であった。

【0028】続いて、以上のように作製した正極及び負極を3.8センチ×30センチの長方形に裁断し、それぞれに集電用の電極タブを溶接した。この大きさに合わせて裁断したポリエチレン製多孔質セパレーターを挟んで捲回しコイル状とした。このコイルを厚み約0.3ミリ、大きさ約6ミリ×30ミリ×48ミリの薄角型アルミニウム製電池缶に挿入し、電極タブを注液口を有するふたに溶接した後、このふたを電池缶に溶接した。

【0029】ふた部分にある注液口から電解液（電解質は1モル/リットルのLiPF<sub>6</sub>、溶媒はエチレンカーボネート：エチルメチルカーボネート：ジエチルカーボネート＝33：50：17（体積%（vol%））の混合液）を約3.3g注液し、注液口を溶接して電池缶を密閉し、非水系二次電池を作製した。まず、この電池を、1サイクル目は20℃で充電0.3C定電流の後、4.2V定電圧でトータル充電時間8時間、放電0.5C定電流で、放電終止電圧3.0Vの条件でおこない、2サイクル目を20℃で充電0.5C定電流の後、4.2V定電圧でトータル充電時間5時間、放電0.5C定電流で、放電終止電圧3.0Vの条件でおこなった。このときの2サイクル目の放電容量をこの電池の容量とした。この電池の容量は、665mAhであった。ここで、1Cとは、フル充電状態の充電電流量を1時間で放電できる電流値をいう。

【0030】本発明では、1Cは650mAとして以下の評価を行なった。次に、この電池の高温保存時の膨れを以下のように測定した。1サイクル目は20℃で充電0.3C定電流の後、4.2V定電圧でトータル充電時間8時間、放電0.5C定電流で、放電終止電圧3.0Vの条件で行い、2サイクル目を20℃で充電0.5C定電流の後、4.2V定電圧でトータル充電時間5時間、放電0.5C定電流で、放電終止電圧3.0Vの条件でおこなった。その後、3サイクル目を20℃で充電0.5C定電流の後、4.2V定電圧でトータル充電時

間5時間行ない、1時間後に電池缶の厚みを測定した。その後85℃のオープンに24時間保存した後、室温に取り出して1時間後に電池缶の厚みを測定した。この電池において、85℃・24時間保存前後の厚み変化は0.18mmであった。

【0031】この電池の低温特性を以下のように測定した。1サイクル目は20℃で充電0.3C定電流の後、4.2V定電圧でトータル充電時間8時間、放電0.5C定電流で、放電終止電圧3.0Vの条件でおこない、2サイクル目を20℃で充電0.5C定電流の後、4.2V定電圧でトータル充電時間5時間、放電1C定電流で、放電終止電圧3.0Vの条件でおこなった。その後、3サイクル目を20℃で充電0.5C定電流の後、4.2V定電圧でトータル充電時間5時間、放電は-20℃において1C定電流で、放電終止電圧3.0Vの条件でおこなった。

【0032】このときの、-20℃における1C定電流での出力特性を（3サイクル目の放電容量）/（2サイクル目の放電容量）×100（%）として、-20℃における1C定電流での出力特性を測定して、この電池の低温特性とした。この電池の低温特性は32%であった。これらの結果をまとめたものを表1に示す。

【0033】

【実施例2～16】実施例1の電解液について表1及び表2の電解液溶媒組成のものを使用する以外は、実施例1と同様の方法で非水系二次電池を作製した。この電池の容量、85℃・24時間保存前後の厚み変化、低温特性を実施例1と同様の方法で測定した。これらの結果をまとめたものを、実施例2～10は表1に、実施例11～16を表3に示す。

【0034】

【比較例1～11】実施例1の電解液について表1及び表2の電解液溶媒組成のものを使用する以外は、実施例1と同様の方法で非水系二次電池を作製した。この電池の容量、85℃・24時間保存前後の厚み変化、低温特性を実施例1と同様の方法で測定した。これらの結果をまとめたものを表2に示す。

【0035】

【実施例17、比較例12】実施例1の正極活物質について、窒素ガス吸着BET比表面積が表2のLiCoO<sub>2</sub>を使用する以外は、実施例1と同様の方法で正極を作製し、この正極を用いて実施例1と同様の方法で非水系二次電池を作製した。この電池の容量、85℃・24時間保存前後の厚み変化、低温特性を実施例1と同様の方法で測定した。これらの結果をまとめたものを表3に示す。

【0036】

【実施例18、比較例13】実施例2の正極活物質について、窒素ガス吸着BET比表面積が表2のLiCoO<sub>2</sub>を使用する以外は、実施例2と同様の方法で正極を作

製し、この正極を用いて実施例2と同様の方法で非水系二次電池を作製した。この電池の容量、85℃・24時間保存前後の厚み変化、低温特性を実施例1と同様の方法で測定した。これらの結果をまとめたものを表3に示す。

#### 【0037】

【実施例19、比較例14】実施例3の正極活物質について、窒素ガス吸着BET比表面積が表2のLiC<sub>6</sub>O<sub>2</sub>を使用する以外は、実施例3と同様の方法で正極を作製し、この正極を用いて実施例3と同様の方法で非水系二次電池を作製した。この電池の容量、85℃・24時間保存前後の厚み変化、低温特性を実施例1と同様の方法で測定した。これらの結果をまとめたものを表3に示す。

#### 【0038】

【実施例20、比較例15】実施例4の正極活物質について、窒素ガス吸着BET比表面積が表2のLiC<sub>6</sub>O<sub>2</sub>を使用する以外は、実施例4と同様の方法で正極を作製し、この正極を用いて実施例4と同様の方法で非水系二次電池を作製した。この電池の容量、85℃・24時間保存前後の厚み変化、低温特性を実施例1と同様の方法で測定した。これらの結果をまとめたものを表3に示す。

#### 【0039】

【実施例21】実施例1の負極活物質について、平均粒径18μmの繊維状グラファイトカーボン80質量部とそれに対して平均粒径4μmの黒鉛粉末を20質量部混合した合計100質量部を使用する以外は、実施例1と\*

\*同様の方法で負極を作製し、この負極を用いて実施例1と同様の方法で非水系二次電池を作製した。この電池の容量、85℃・24時間保存前後の厚み変化、低温特性を実施例1と同様の方法で測定した。これらの結果をまとめたものを表3に示す。

#### 【0040】

【実施例22】実施例1の負極について、負極活物質100質量部に対して、アクリル酸エチル80質量%、メタクリル酸メチル20質量%の組成で重合したポリマーを含むラテックスを固形分として2質量部、カルボキシメチルセルロースを1.4質量部、スチレン/ブタジエンラテックスを固形分として1.8質量部の割合で混合し、水を分散媒としてスラリーとする以外は、実施例1と同様の方法で負極を作製し、この負極を用いて実施例1と同様の方法で非水系二次電池を作製した。この電池の容量、85℃・24時間保存前後の厚み変化、低温特性を実施例1と同様の方法で測定した。これらの結果をまとめたものを表3に示す。

#### 【0041】

【実施例23】実施例22の電解液について、実施例13と同様のものを使用する以外は、実施例22と同様の方法で非水系二次電池を作製した。この電池において、容量、85℃・24時間保存前後の厚み変化、低温特性を実施例1と同様の方法で測定した。これらの結果をまとめたものを表3に示す。

#### 【0042】

#### 【表1】

	正極活物質 比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	全電解液溶媒における体積割合(vol%)				容量 (mAh)	85℃・24時間 保存前後の 厚み変化 (mm)	低温特性 (%)
		エチレン カーボネート (EC)	エチルメチル カーボネート (EMC)	ジエチル カーボネート (DEC)	プロピレン カーボネート (PC)			
実施例1	0.63	33	50	17	0	665	0.18	32
実施例2	0.63	34	33	33	0	660	0.16	29
実施例3	0.63	35	40	25	0	667	0.19	30
実施例4	0.63	30	40	30	0	662	0.18	32
実施例5	0.63	25	35	40	0	658	0.20	31
実施例6	0.63	35	25	40	0	655	0.21	28
実施例7	0.63	40	50	10	0	668	0.25	32
実施例8	0.63	30	60	10	0	663	0.24	37
実施例9	0.63	40	25	35	0	654	0.19	30
実施例10	0.63	25	60	15	0	671	0.27	35

#### 【0043】

※ ※【表2】

	正極活物質 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	全電解液溶液における体積割合 (vol%)				容量 (mAh)	85℃・24時間 保存前後の 厚み変化 (mm)	低温特性 (%)
		エチレン カーボネート (EC)	エチルメチル カーボネート (EMC)	ジエチル カーボネート (DEC)	プロピレン カーボネート (PC)			
比較例 1	0.63	25	25	50	0	653	0.19	17
比較例 2	0.63	40	20	40	0	654	0.22	18
比較例 3	0.63	20	40	40	0	660	0.31	13
比較例 4	0.63	25	65	10	0	658	0.45	28
比較例 5	0.63	45	45	10	0	663	0.41	23
比較例 6	0.63	40	60	0	0	657	0.53	34
比較例 7	0.63	45	25	30	0	657	0.16	9
比較例 8	0.63	20	60	20	0	661	0.49	22
比較例 9	0.63	43	52	5	0	667	0.48	28
比較例 10	0.63	50	30	20	0	659	0.18	12
比較例 11	0.63	22	50	28	0	655	0.24	15

【0044】

\* \* 【表3】

	正極活物質 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	全電解液溶媒における体積割合(vol%)				容量 (mAh)	85℃・24時間 保存前後の 厚み変化 (mm)	低温特性 (%)
		エチレン カーボネート (EC)	エチルメチル カーボネート (EMC)	ジエチル カーボネート (DEC)	プロピレン カーボネート (PC)			
実施例11	0.63	31	48	16	5	661	0.23	41
実施例12	0.63	32	32	31	5	656	0.28	39
実施例13	0.63	30	45	15	10	658	0.27	39
実施例14	0.63	30	30	30	10	652	0.31	40
実施例15	0.63	28	43	14	15	643	0.51	38
実施例16	0.63	29	28	28	15	638	0.48	33
実施例17	0.32	33	50	17	0	673	0.18	30
実施例18	0.32	34	33	33	0	669	0.17	27
実施例19	0.32	35	40	25	0	658	0.23	29
実施例20	0.32	30	40	30	0	663	0.19	26
比較例12	0.28	33	50	17	0	663	0.20	18
比較例13	0.28	34	33	33	0	659	0.17	8
比較例14	0.28	35	40	25	0	668	0.15	7
比較例15	0.28	30	40	30	0	665	0.19	12
実施例21	0.63	33	50	17	0	647	0.23	29
実施例22	0.63	33	50	17	0	660	0.19	31
実施例23	0.63	30	45	15	10	661	0.27	38

【0045】

\* ス発生に起因する膨れが抑制され、かつ、良好な低温特

【発明の効果】本発明の非水二次電池は、高容量で、ガ\*

性を有する。

フロントページの続き

(72)発明者 脇本 祐二

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AJ03 AJ07 AJ12 AK03

AL01 AL02 AL07 AL11 AM02

AM03 AM04 AM05 AM07 CJ08

DJ09 DJ16 DJ17 HJ07

5H050 AA06 AA08 AA13 AA15 BA17

CA07 CA08 CA09 CB01 CB02

CB08 CB11 DA09 EA23 GA10

HA07